

(19)日本国特許庁（J P）

(12) 公 開 特 許 公 報（A）

(11)特許出願公開番号

特開平10－245453

(43)公開日 平成10年(1998) 9月14日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 21/00

C 0 8 L 21/00

C 0 8 C 19/25

C 0 8 C 19/25

C 0 8 K 3/34

C 0 8 K 3/34

9/04

9/04

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D （全 6 頁）

(21)出願番号

特願平9－62133

(22)出願日

平成9年(1997) 2月28日

(71)出願人

000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72)発明者

田中 洋充

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者

加藤 誠

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人

弁理士 高橋 祥泰

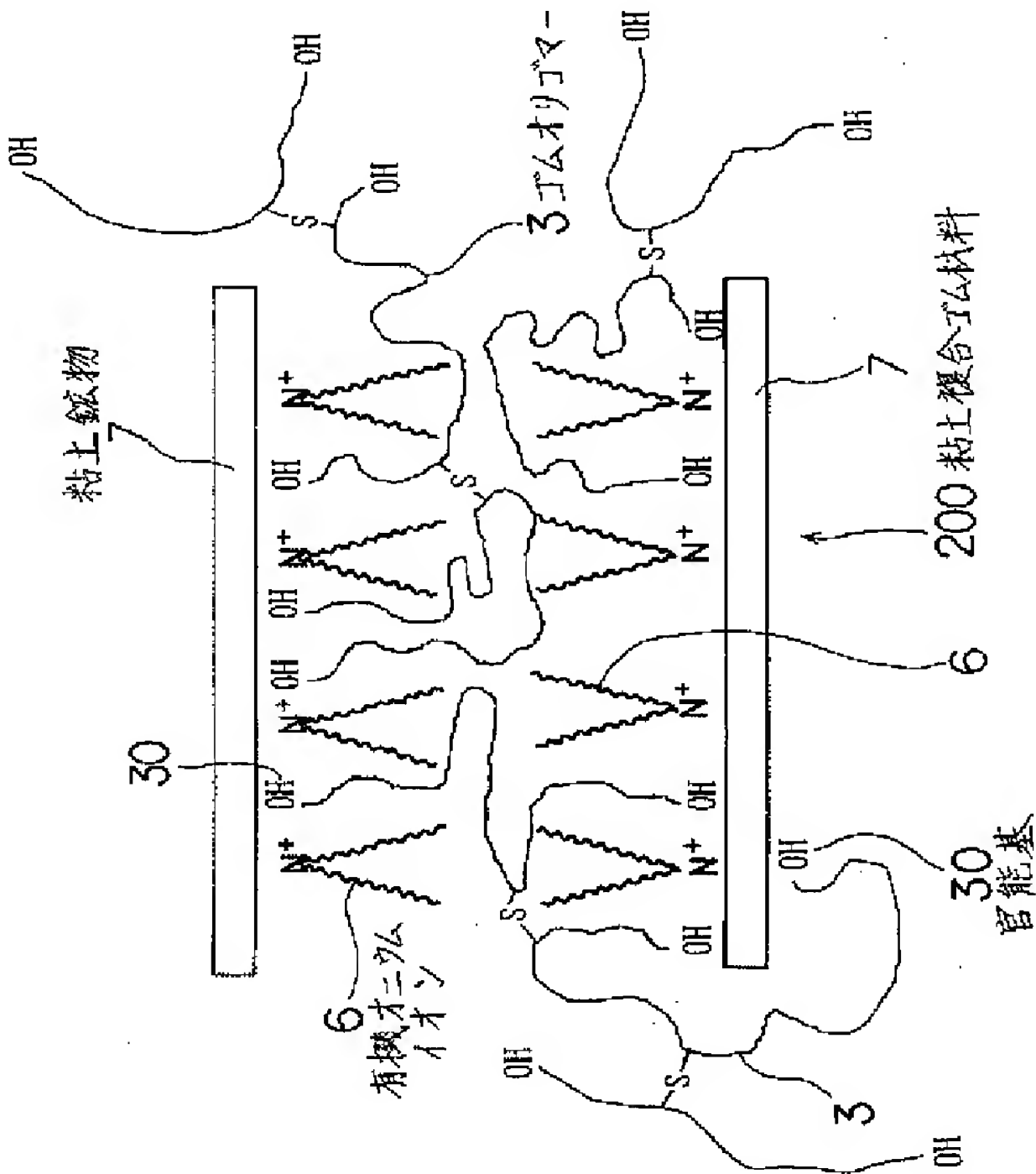
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 粘土複合ゴム材料及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】弾性率が高く、機械的特性に優れ、かつ薄物、複雑形状の成形品を作製するに適した粘土複合ゴム材料及びその製造方法を提供する。

【解決手段】有機オニウムイオン6がイオン結合することにより有機化された粘土鉱物7と、水素結合性の官能基30を有する加硫されたゴムオリゴマー3とを含有している。ゴムオリゴマーはその少なくとも一部が粘土鉱物の層間に入り込み、官能基により粘土鉱物と水素結合を形成している。粘土複合ゴム材料200を製造するに当たっては、有機化された粘土鉱物と、水素結合性官能基を有する未加硫のゴムオリゴマーとを混合することにより、粘土鉱物の層間にゴムオリゴマーの少なくとも一部を入り込ませ、ゴムオリゴマーを加硫する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機オニウムイオンがイオン結合することにより有機化された粘土鉱物と、水素結合性の官能基を有する加硫されたゴムオリゴマーとを含有してなり、該ゴムオリゴマーはその少なくとも一部が上記粘土鉱物の層間に入り込み上記官能基により粘土鉱物と水素結合を形成していることを特徴とする粘土複合ゴム材料。

【請求項2】 粘土鉱物を、有機オニウムイオンに接触させることにより、上記粘土鉱物と上記有機オニウムイオンとの間にイオン結合を形成して上記粘土鉱物を有機化する工程と、上記有機化された粘土鉱物と水素結合性の官能基を有する未加硫のゴムオリゴマーとを混合することにより、上記粘土鉱物の層間に上記ゴムオリゴマーの少なくとも一部を入り込ませて上記ゴムオリゴマーの官能基と上記粘土鉱物との間に水素結合を形成する工程と、上記ゴムオリゴマーを加硫する工程とよりなることを特徴とする粘土複合ゴム材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、弾性率が高く、機械的特性に優れ、かつ薄物、複雑形状の成形品を作製するに適した粘土複合ゴム材料及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】従来より、ゴム材料の機械的特性を改良するために、粘土鉱物の添加、混合が検討されている。例えば、未加硫ゴムオリゴマーを加硫したオリゴマー架橋体、未加硫ゴムを加硫した高分子ゴム架橋体がある。高分子ゴム架橋体は、弾性率が高く、機械的特性に優れているため、広く用いられている。

【0003】また、我々は、先に、ゴムの中に粘土鉱物を均一に分散させた粘土複合ゴム材料を提案した（特願平8-163941号）。この提案は、具体的には、ゴム材料を、粘土鉱物の層間にゲスト分子を導入させた粘土複合材料と混練して、ゲスト分子とゴム材料とを架橋結合させるというものである。この材料は、上記の2種の架橋体に比べて、ガス、液体等の流動体に対するバリア性及び弾性率がともに高い材料である。

【0004】

【解決しようとする課題】しかしながら、上記従来のゴム複合材料においては、以下の問題がある。即ち、上記のオリゴマー架橋体においては、ムーニー粘度が低く、成形性には優れているが、上記の高分子ゴム架橋体と比較して弾性率、引っ張り強度等の機械的特性に劣る。また、上記の高分子ゴム架橋体は、ガス、液体等の流動体に対するバリア性に劣り、弾性率も用途によっては不十分である。また、本願の発明者らが提案した上記の粘土複合ゴム材料においては、複雑形状品や、薄物成形品を製造する材料としては、ややムーニー粘度が高く、改善の余地がある。

【0005】本発明はかかる従来の問題点に鑑み、弾性

率が高く、機械的特性に優れ、かつ薄物、複雑形状の成形品を作製するに適した粘土複合ゴム材料及びその製造方法を提供しようとするものである。

【0006】

【課題の解決手段】請求項1の発明は、有機オニウムイオンがイオン結合することにより有機化された粘土鉱物と、水素結合性の官能基を有する加硫されたゴムオリゴマーとを含有してなり、該ゴムオリゴマーはその少なくとも一部が上記粘土鉱物の層間に入り込み上記官能基により粘土鉱物と水素結合を形成していることを特徴とする粘土複合ゴム材料である。

【0007】本発明において最も注目すべきことは、ゴムオリゴマーの少なくとも一部が、有機化された粘土鉱物の層間に入り込んでいること、ゴムオリゴマーに結合している官能基が粘土鉱物と水素結合を形成していること、及びゴムオリゴマーが加硫していることである。

【0008】本発明の粘土複合ゴム材料には、ゴムオリゴマーのマトリックスの中に粘土鉱物を分子レベルで均一に分散、混合しているため、ガス、液体等の流動体に対するバリア性が高く、弾性率が高い。

【0009】また、ゴムオリゴマーは、加硫している。そのため、粘土複合ゴム材料は粘性体から弾性体へと変化して、実用的な弾性率を発揮することができる。また、本発明の粘土複合ゴム材料は、上記従来の高分子ゴム架橋体と比較して、ムーニー粘度が低く、薄物、複雑形状の成形品を作製するに適している。そのため、ムーニー粘度が低く、薄状物や複雑形状品の成形に適している。

【0010】なお、粘土鉱物が、ゴムオリゴマーのマトリックスの中に分子レベルで均一に分散、混合する理由は、以下のように考えられる。即ち、図1に示すごとく、粘土鉱物7は、有機オニウムイオン6がイオン結合することにより有機化されて、ゴムオリゴマー3が粘土鉱物7の層間に入り込みやすい状態にある。また、ゴムオリゴマー3は水素結合性の官能基30を有している。そのため、ゴムオリゴマー3は、有機化された粘土鉱物7の層間に入り込み、官能基30と粘土鉱物7との間に水素結合を形成する。

【0011】それ故、ゴムオリゴマー3は粘土鉱物7の層間に留まり、層間を拡張する。従来粘土鉱物の分散が困難であったゴムオリゴマー3に対しても粘土鉱物を均一に大きな層間距離をもって分散させることができる。本発明の粘土複合ゴム材料200によれば、ガス等に対する遮断性に優れた成形品を得ることができる。

【0012】また、粘土鉱物7がゴムオリゴマー3の中で均一に分散することにより、粘土鉱物7のシリケート層近傍のゴムオリゴマー3の運動が拘束される。そのため、粘土複合ゴム材料200の力学的性質に良好な影響を与える。

【0013】請求項2の発明は、粘土鉱物を、有機オニ

ウムイオンに接触させることにより、上記粘土鉱物と上記有機オニウムイオンとの間にイオン結合を形成して上記粘土鉱物を有機化する工程と、上記有機化された粘土鉱物と水素結合性の官能基を有する未加硫のゴムオリゴマーとを混合することにより、上記粘土鉱物の層間に上記ゴムオリゴマーの少なくとも一部を入り込ませて上記ゴムオリゴマーの官能基と上記粘土鉱物との間に水素結合を形成する工程と、上記ゴムオリゴマーを加硫する工程とよりなることを特徴とする粘土複合ゴム材料の製造方法である。

【0014】本発明において最も注目すべきことは、有機化された粘土鉱物の層間に、水素結合性の官能基を有するゴムオリゴマーを入り込ませること、また、該官能基と粘土鉱物とを水素結合を形成すること、更に、ゴムオリゴマーを加硫することである。

【0015】本発明によれば、有機化された粘土鉱物の層間にゴムオリゴマーを入り込ませて水素結合により層間に留めることができるため、粘土鉱物の層間が拡張して無限膨潤状態となる。また、ゴムオリゴマーは、加硫するため、粘度が低くなり、薄状成形品や複雑形状品の成形材料として最適な粘土複合ゴム材料を製造することができる。従って、本発明によれば、上記のごとく優れた特徴を有する請求項1の粘土複合ゴム材料を製造することができる。

【0016】次に、上記請求項1及び請求項2の詳細について説明する。上記粘土鉱物は、ゴムオリゴマーとの接触面積が大きいことが好ましい。具体的には、粘土鉱物の陽イオンの交換容量は、50～200ミリ等量/100gであることが好ましい。これにより、粘土鉱物は、ゴムオリゴマーとの接触面積が大きくなる。

【0017】一方、交換容量が200ミリ等量/100gを越えた場合には、粘土鉱物の層間の結合力が強固となり、本発明の目的とする効果が得られなくなるおそれがある。また、50ミリ等量/100g未満の場合には、オニウムイオンの交換が充分に行えず、やはり本発明の効果が得られなくなるおそれがある。

【0018】上記粘土鉱物としては、具体的には、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、バイデライト、ステブンスナイト、ノントロナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物、バーミキュライト、ハロイサイト、又は膨潤性マイカなどがあり、天然のものでも合成されたものでも良い。

【0019】上記有機オニウムイオンは、オニウムイオンを有する有機物である。有機オニウムイオンとしては、例えば、ヘキシルアンモニウムイオン、オクチルアンモニウムイオン、2-エチルヘキシルアンモニウムイオン、ドデシル（ラウリル）アンモニウムイオン、オクタデシル（ステアリル）アンモニウムイオン、ジオクチルジメチルアンモニウムイオン、トリオクチルアンモニウムイオン、ジステアリルジメチルアンモニウムイオン、

アルキルピリジニウムイオンなどを用いることができる。上記オニウムイオンは、4級アンモニウム塩であっても、1, 2, 3級アミンをプロトンとして用いたものであってもよい。

【0020】粘土鉱物を有機化する工程においては、例えば、粘土鉱物を有機オニウムイオンでイオン交換する。この操作により粘土鉱物の層間距離は初期よりも拡大する。例えば、有機化する前の粘土鉱物の層間距離が12 Åの場合には、有機化した後の粘土鉱物の層間距離は16～36 Å程度に拡大する。

【0021】次に、上記ゴムオリゴマーとしては、合成ゴムとして使用されている高分子、例えばスチレンブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリアクリロニトリルブタジエン共重合体、ポリクロロプレン、ポリエチレンプロピレン共重合体、ブチレン、ポリアクリル、シリコン、ポリフッ化ビニリデン、ポリウレタン、天然ゴム等のオリゴマーを用いることができる。また、ゴムオリゴマーの分子鎖は、直鎖状、分岐状いずれでもよい。

【0022】未加硫ゴムオリゴマーの分子量は、数百～数万程度であることが好ましい。これにより、オリゴマー架橋体の弾性率が高くなり、ムーニー粘度を低くすることができる。一方、未加硫ゴムオリゴマーの分子量が数百未満の場合には、オリゴマー架橋体の弾性率が低下し、実用的でない場合がある。また、数万程度を超える場合には、ムーニー粘度が高くなり、成形性が低下するおそれがある。このうち特に弾性率とムーニー粘度の兼合で実用的なゴムオリゴマーの分子量の範囲は3000から10000程度である。しかし、これに限定されるものではない。

【0023】ゴムオリゴマー分子は、極性官能基、特に水素結合性官能基を有している。水素結合性の官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、アミド基、イミド基、酸無水物、アミノ基、イミノ基、スルホニル基、ホスホリル基、チオール基等があげられる。上記官能基は、未加硫オリゴマー分子の末端、分子鎖中いずれの位置に結合していても良い。

【0024】上記極性官能基とは、分子内において電子が局在しており、電荷の偏りが生じたものをいい、完全に分極したイオン性官能基は含まない。よって、オニウムイオンは、上記極性官能基には含まれない。

【0025】上記ゴムオリゴマーとしては、合成ゴムとして用いられている高分子、例えば、両末端に水酸基を含有するポリブタジエンオリゴマー、両末端に水酸基を含有する水添ポリブタジエンオリゴマー、両末端に水酸基を含有するポリイソプレンオリゴマー、両末端に水酸基を含有する水添ポリイソプレンオリゴマー、側鎖に水酸基を含有するポリイソプレンオリゴマー、水酸基を含有するポリエステルオリゴマー、水酸基を含有するポリエーテルオリゴマーを用いることができる。ゴムオリゴ

マーは、不飽和結合を有している。不飽和結合部位より架橋結合が形成されて、ゴムオリゴマーが加硫する。不飽和結合の数は、希望する架橋結合の密度に應ずる。

【0026】有機化された粘土鉱物とゴムオリゴマーとを混合する工程においては、両者を直接混合するか、あるいは適当な共溶媒を用いて混合した後、溶媒を除去することによって混合する。また、上記粘土鉱物とゴムオリゴマーとの混合物を加熱することでより効果的に十分に混合することができる。

【0027】有機化された粘土鉱物のゴムオリゴマーに対する添加量は、1重量%から50重量%程度の範囲であることが好ましい。1重量%未満の場合には、有機化された粘土鉱物の添加による効果が発揮されなくなる恐れがある。また、50重量%を超える場合には、粘土複合ゴム材料のムーニー粘度が高くなるため、成形性が低下する恐れがある。

【0028】有機化された粘土鉱物とゴムオリゴマーとの混合によって、ゴムオリゴマー分子の官能基が上記粘土鉱物の層間の表面と水素結合を形成する。これにより、粘土鉱物の層間に疎水性のスペースが確保され、層間にゴムオリゴマーの少なくとも一部が進入する。ゴムオリゴマーの進入により、層間は、約50 Å以上拡大する。

【0029】有機化された粘土鉱物とゴムオリゴマーとの複合体のムーニー粘度は約5 (MS₁₊₄, 100℃) 程度である。一方、通常の未加硫高分子や特願平8-163941号の発明の粘土複合ゴム材料のムーニー粘度は20~50 (MS₁₊₄, 100℃) 程度である。従って、本発明の粘土複合ゴム材料は、従来技術に比べてムーニー粘度が小さい。このため、本発明の粘土複合ゴム材料は、従来技術と比較して成形が容易で、薄物、複雑形状の成形体の作製に適する。

【0030】また、ゴムオリゴマーの加硫は、有機化粘土鉱物とゴムオリゴマーの複合体に対して混練等の方法によって加硫剤を混合し、プレス成形や押出成形といった方法で成形した後加熱することによって行なうことができる。架橋剤には、一般的なゴムの加硫剤として使用しうるものであればいずれも使用できる。例えば、硫黄加硫の場合には、一般に、硫黄、加硫促進剤、加硫助剤等を加える。また、パーオキサイド加硫の場合に用いられる有機過酸化物等も使用可能である。

【0031】

【発明の実施の形態】

実施形態例1

本発明の実施形態例に係る粘土複合ゴム材料について、図1を用いて説明する。本例の粘土複合ゴム材料200は、有機オニウムイオン6がイオン結合することにより有機化された粘土鉱物7と水素結合性の官能基30を有する加硫されたゴムオリゴマー3とを含有している。ゴムオリゴマー3はその少なくとも一部が粘土鉱物7の層

間に入り込み官能基30により粘土鉱物7と水素結合を形成している。

【0032】粘土鉱物は、モンモリロナイトを用いる。有機オニウムイオンは、ステアリルアミンを用いる。水素結合性の官能基を有するゴムオリゴマーは、LIR506 (クラレ製) を用いる。LIR506は、分子量が25000程度であり、両末端に水素基を結合している。

【0033】次に、上記粘土複合ゴム材料の製造方法について説明する。まず、その概要を説明すると、粘土鉱物を有機オニウムイオンにより有機化し、次いで、有機化された粘土鉱物と水素結合性官能基を有する未加硫のゴムオリゴマーと混合し、ゴムオリゴマーを加硫する。

【0034】次に、上記粘土複合ゴム材料の製造方法の詳細について説明する。まず、31gのステアリルアミンを、80gのモンモリロナイトを接触させて、モンモリロナイトを有機化した。有機化されたモンモリロナイト7gに、100gのLIR506を加えて、100℃で20分加熱した。

【0035】次いで、3gのステアリン酸、5gの亜鉛華#1、3gの硫黄、1.5gの加硫促進剤MSA (N-Oxydiethylene-2-benzothiazole sulfenamide)、及び1gの老化防止剤224 (Polymerized 2, 2, 4-trimethyl-1, 2-dihydroquinoline) を加え、攪拌した。これらを100℃で1時間真空脱気し、これを厚み2mmのシートに成形した。この成形体を160℃で40分ホットプレスし、ステアリルモンモリロナイト-オリゴマー架橋体からなるシートを得た。

【0036】実施形態例2

本例は、ステアリルモンモリロナイトの代わりに、オレオイルアミンを有機オニウムイオンとして用いた点が、実施形態例1と相違する。即ち、オレオイルアミンにより有機化されたモンモリロナイト (オレオイルモンモリロナイト) 7gに、100gのLIR506を加えて、100℃で20分加熱した。

【0037】次いで、3gのステアリン酸、5gの亜鉛華#1、3gの硫黄、1.5gの加硫促進剤MSA、及び1gの老化防止剤224を加え、攪拌した。これらを100℃で1時間真空脱気し、これを厚み2mmのシートに成形した。この成形体を160℃で40分ホットプレスして、オレオイルモンモリロナイト-オリゴマー架橋体からなるシートを得た。なお、本例で用いたMSA及び老化防止剤は、実施形態例1と同様である。

【0038】比較例1

本例においては、粘土鉱物を添加しないで、オリゴマー架橋体を得た。即ち、オリゴマーLIR506 (クラレ製) 100gに、3gのステアリン酸、5gの亜鉛華#1、3gの硫黄、1.5gの加硫促進剤MSA、及び1

gの老化防止剤224を加え、攪拌後、100℃で1時間真空脱気し、2mmの厚みのシートに成形した。その後、このシート成形体を160℃、40分ホットプレスして、オリゴマー架橋体からなるシートを得た。なお、本例で用いたMSA及び老化防止剤は、実施形態例1と同様である。

【0039】比較例2

本例においては、水酸基変性オリゴマーLIR506の代わりに、ブチルゴムを用いた点が、比較例1と相違する。即ち、ブチルゴム（日本合成ゴムButyl 11268）100gに対し、1gのステアリン酸、3gの亜鉛華#1、1gの加硫促進剤TT（Tetra methylthiaramdisulfide）、及び1.75gの硫黄を加え、ロール混練し、これを厚み2mmのシートに成形した。次いで、シート成形体を150℃、40分ホットプレスして、高分子ゴム架橋体からなるシートを得た。

【0040】比較例3

本例においては、水素結合性の官能基を有しないゴムオリゴマーと、有機化された粘土鉱物とを用いて、DSDM-Mt-高分子ゴム架橋体を得た。即ち、ブチルゴム（日本合成ゴムButyl 11268）100gに、素練り促進剤としてのステアリン酸を加えた。次いで、この*

表1

試 料	組成 (g)				測定項目		
	マトリックス	粘土鉱物			弾性率/MPa		A-ニ-粘度 MS ₁₊₄ , 100 °C
	LIR506 チバム	DSDM-Mt	St-Mt	Ol-Mt	25℃	100 °C	
実施形態例 1	1 0 0		7		1 1 . 7	6 . 4 2	5
実施形態例 2	1 0 0			7	1 1 . 1	5 . 9 6	4
比較例 1	1 0 0				2 . 1 4	1 . 5 3	3
比較例 2	1 0 0				1 . 4	1 . 2	4 0
比較例 3	1 0 0	5			4 . 3	2 . 1	1 9

【0045】

【発明の効果】本発明によれば、弾性率が高く、機械的特性に優れ、かつ薄物、複雑形状の成形品を作製するに適した粘土複合ゴム材料及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における、粘土複合ゴム材料の説明図。※

*中に、ジメチルスチアリルアンモニウムにより有機化したモンモリロナイト（DSDM-Mt）を無機分で5g加え、更に、分散剤としてのカレン800（商品名、Hardman社製）を10g加えた。

【0041】次いで、1gのステアリン酸、3gの亜鉛華#1、1gの加硫促進剤TT（比較例2と同様のもの）、1.75gの硫黄を加え、ロール混練し、これを厚み2mmのシートに成形した。その後、シート成形体を150℃、40分ホットプレスして、DSDM-Mt-高分子ゴム架橋体からなるシートを得た。

【0042】（実験例）次に、実施形態例1、2、比較例1～3の架橋体について、弾性率及びムーニー粘度を測定した。弾性率の測定は、岩本製作所製の粘弾性スペクトロメーターを用いて行った。また、JISK6300に基づいて、100℃におけるムーニー粘度（HS₁₊₄, 100℃）を測定した。測定に供した試験片は、各シートを厚み2mm、幅5mm、長さ50mmに切断したものを用いた。その測定結果を表1に示した。

【0043】表1より知られるように、実施形態例1、2は、比較例1～3に比べて、高い弾性率を有し、またムーニー粘度は低かった。

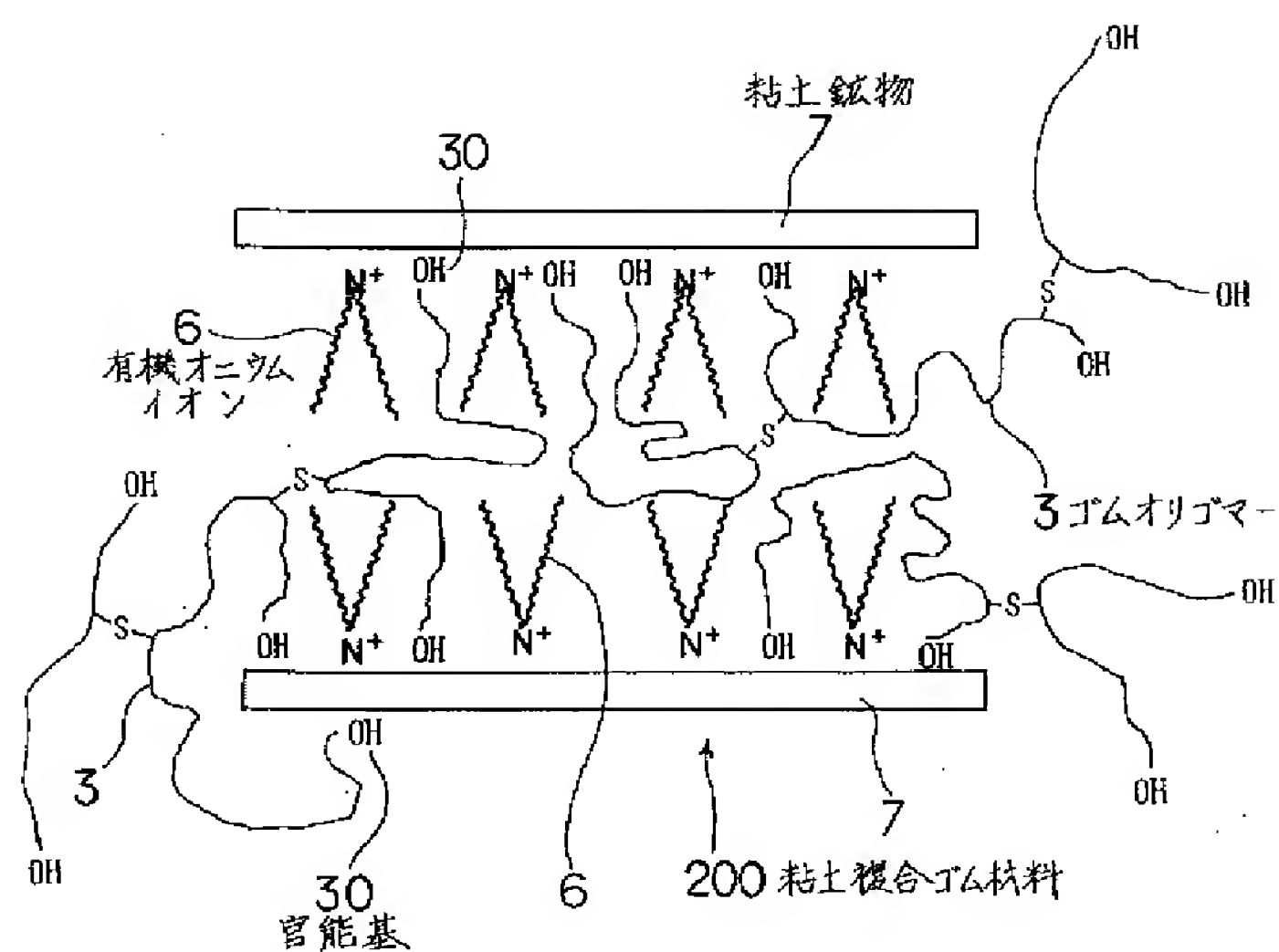
【0044】

【表1】

※【符号の説明】

- 3... ゴムオリゴマー、
- 30... 官能基、
- 200... 粘土複合ゴム材料、
- 6... 有機オニウムイオン、
- 7... 粘土鉱物、

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 臼杵 有光
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 岡田 茜
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

PAT-NO: JP410245453A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10245453 A
TITLE: CLAY-CONTAINING RUBBER
COMPOSITE MATERIAL, AND ITS
PRODUCTION
PUBN-DATE: September 14, 1998

INVENTOR-INFORMATION:
NAME **COUNTRY**
TANAKA, HIROMITSU
KATO, MAKOTO
USUKI, ARIMITSU
OKADA, AKANE

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME **COUNTRY**
TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC N/A

APPL-NO: JP09062133
APPL-DATE: February 28, 1997
INT-CL (IPC): C08L021/00 , C08C019/25 , C08K003/34 ,
C08K009/04

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a clay-containing rubber composite material, having a high elastic modulus, excellent in mechanical characteristics and suitable for preparing a thin material

and a molded product in a complicated shape, and to provide a method for producing the clay-containing rubber composite material.

SOLUTION: This clay-containing rubber composite material contains a clay mineral 7 converted into an organic material by binding organic onium ions 6 to it through ionic linkage and a vulcanized rubber oligomer 3 having hydrogen bonding functional groups 30. At least a part of the rubber oligomer 3 enters the space between layers of the clay mineral 7 to form hydrogen bonds with the clay mineral 7 by functional groups. When the clay composite rubber material 200 is produced, the clay mineral 7 converted into the organic material is mixed with the unvulcanized rubber oligomer 3 having the hydrogen bonding functional groups to thereby make at least a part of the rubber oligomer 3 enters the space between the layers of the clay mineral 7 and vulcanize the rubber oligomer 3.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Argillite organicity-ized when organic onium ion carried out an ionic bond, A clay composite rubber material which contains a vulcanized rubber oligomer which has a functional group of hydrogen bond nature and in which this rubber oligomer is characterized by at least the part's entering between layers of the above-mentioned argillite, and forming argillite and a hydrogen bond by the above-mentioned functional group.

[Claim 2]A process of forming an ionic bond between the above-mentioned argillite and the above-mentioned organic onium ion, and organicity-izing the above-mentioned argillite by contacting argillite to organic onium ion, By mixing argillite organicity-ized [above] and an unvulcanized rubber oligomer which has a functional group of hydrogen bond nature, A manufacturing method of a clay composite rubber material consisting of a process of making at least a part of above-mentioned rubber oligomer entering between layers of the above-mentioned argillite, and forming a hydrogen bond between a functional group of the above-mentioned rubber oligomer, and the above-mentioned argillite, and a process of vulcanizing the above-mentioned rubber oligomer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a clay composite rubber material which the elastic modulus was high, and was excellent in the mechanical property, and was suitable for producing thin material and the mold goods of complicated shape, and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, in order to improve the mechanical property of a rubber material, addition of argillite and mixing are considered. For example, there are an oligomer bridging body which vulcanized the unvulcanized rubber oligomer, and a polymer rubber bridging body which vulcanized the unvulcanized rubber. A polymer rubber bridging body has a high elastic modulus, and since it excels in the mechanical property, it is used widely.

[0003]We proposed previously the clay composite rubber material which distributed argillite uniformly in rubber (Tokuganhei8-163941). Between the layers of argillite, this proposal mulls a rubber material with the clay composite material into which the guest molecule was made to introduce, and, specifically, carries out the crosslinking bond of a guest molecule and the rubber material. This material is material with both high barrier property and elastic moduli to a fluid, such as gas and a liquid, compared with two sorts of above-mentioned bridging bodies.

[0004]

[Problem(s) to be Solved]However, there are the following problems in the above-mentioned conventional rubber composite material. That is, in the above-mentioned oligomer bridging body, although Mooney viscosity is low and excellent in the moldability, as compared with the above-mentioned polymer rubber bridging body, it is inferior to mechanical properties, such as an elastic modulus and tensile strength. The above-mentioned polymer rubber bridging body is

inferior to the barrier property to fluids, such as gas and a liquid, and its elastic modulus is also insufficient depending on a use. In the above-mentioned clay composite rubber material which the inventors of the application concerned proposed, as a material which manufactures a complicated shape article and thin material mold goods, Mooney viscosity is slightly high and there is room for an improvement.

[0005] This invention tends to provide a clay composite rubber material which the elastic modulus was high, and was excellent in the mechanical property, and was suitable for producing thin material and the mold goods of complicated shape, and a manufacturing method for the same in view of this conventional problem.

[0006]

[Means for Solving the Problem] Argillite organicity-ized when organic onium ion carried out the ionic bond of the invention of Claim 1, It is a clay composite rubber material which contains a vulcanized rubber oligomer which has a functional group of hydrogen bond nature and in which this rubber oligomer is characterized by at least the part's entering between layers of the above-mentioned argillite, and forming argillite and a hydrogen bond by the above-mentioned functional group.

[0007] What should be most observed in this invention is that at least a part of rubber oligomer has entered between layers of organicity-ized argillite, that a functional group combined with a rubber oligomer forms argillite and a hydrogen bond, and that a rubber oligomer vulcanizes.

[0008] Since argillite is uniformly distributed and mixed with a molecular level in a matrix of a rubber oligomer, to a clay composite rubber material of this invention, barrier property to fluids, such as gas and a liquid, is high, and an elastic modulus is high to it.

[0009] A rubber oligomer vulcanizes. Therefore, the clay composite rubber material can change from a viscous body to an elastic body, and can demonstrate a practical elastic modulus. As compared with the above-mentioned conventional polymer rubber bridging body, a clay composite rubber material of this invention has low Mooney viscosity, and is suitable for producing thin material and mold goods of complicated shape. Therefore, Mooney viscosity is low and suitable for shaping of a thin thing and a complicated shape article.

[0010] A Reason which argillite distributes and mixes uniformly with a molecular level in a matrix of a rubber oligomer is considered as follows. That is, as shown in drawing 1, when the organic onium ion 6 carries out an ionic bond, argillite 7 is organicity-ized and is in the state where the rubber oligomer 3 enters easily between layers of the argillite 7. The rubber oligomer 3 has the functional group 30 of hydrogen bond nature. Therefore, the rubber oligomer 3 enters between layers of the organicity-ized argillite 7, and forms a hydrogen bond between the functional group 30 and the argillite 7.

[0011] So, the rubber oligomer 3 stops between layers of the argillite 7, and extends between layers. Distribution of argillite can distribute argillite with uniformly big interlaminar distance

also to the difficult rubber oligomer 3 conventionally. According to the clay composite rubber material 200 of this invention, mold goods excellent in interception nature to gas etc. can be obtained.

[0012]When the argillite 7 distributes uniformly in the rubber oligomer 3, movement of the rubber oligomer 3 near the silicate layer of the argillite 7 is restrained. Therefore, it has good influence on a mechanical property of the clay composite rubber material 200.

[0013]Invention of Claim 2 argillite by making organic onium ion contact, By mixing a process of forming an ionic bond between the above-mentioned argillite and the above-mentioned organic onium ion, and organicity-izing the above-mentioned argillite, and argillite organicity-ized [above] and an unvulcanized rubber oligomer which has a functional group of hydrogen bond nature, It is a manufacturing method of a clay composite rubber material consisting of a process of making at least a part of above-mentioned rubber oligomer entering between layers of the above-mentioned argillite, and forming a hydrogen bond between a functional group of the above-mentioned rubber oligomer, and the above-mentioned argillite, and a process of vulcanizing the above-mentioned rubber oligomer.

[0014]What should be most observed in this invention is making a rubber oligomer which has a functional group of hydrogen bond nature enter between layers of organicity-ized argillite and forming a hydrogen bond for this functional group and argillite, and vulcanizing a rubber oligomer further.

[0015]According to this invention, since a rubber oligomer is made to enter between layers of organicity-ized argillite and it can stop between layers by a hydrogen bond, between layers of argillite is extended and it will be in an infinite swelling state. Since a rubber oligomer vulcanizes, viscosity becomes low and it can manufacture clay composite rubber material optimal as a molding material of thin mold goods or a complicated shape article. Therefore, according to this invention, a clay composite rubber material of Claim 1 which has the outstanding feature can be manufactured like the above.

[0016]Next, details of above-mentioned Claim 1 and Claim 2 are explained. As for the above-mentioned argillite, it is preferred that a touch area with a rubber oligomer is large. As for exchange capacity of a positive ion of argillite, specifically, it is preferred that they are 50-200-mm equivalent weight /100g. Thereby, as for argillite, a touch area with a rubber oligomer becomes large.

[0017]On the other hand, when exchange capacity exceeds 200-mm equivalent weight / 100g, associative strength between layers of argillite becomes firm, and there is a possibility that an effect made into the purpose of this invention may no longer be acquired. In the case of 50 mm equivalent weight / below 100g, onium ion cannot fully be exchanged but there is a possibility that an effect of this invention may no longer be acquired too.

[0018]As the above-mentioned argillite, there is smectite system argillite, such as

montmorillonite, saponite, hectorite, beidellite, a stevensite, and nontronite, a vermiculite, halloysite, or swelling mica, and it is specifically a natural thing. A ***** thing may be used.

[0019]The above-mentioned organic onium ion is an organic matter which has onium ion. As organic onium ion. **, for example, hexylammonium ion, octylammonium ion, 2-ethylhexyl AMMONIUM ion, dodecyl(lauryl) ammonium ion, octadecyl(stearyl) ammonium ion, dioctyldimethylammonium ion, Trioctyl ammonium ion, distearyl dimethylammonium ion, alkyl pyridinium ion, etc. can be used. The above-mentioned onium ion may be quarternary ammonium salt, or 1, 2, and tertiary amine may be used for it as a proton.

[0020]In a process of organicity-izing argillite, ionic exchange of the argillite is carried out by organic onium ion, for example. Interlaminar distance of argillite is expanded rather than the first stage by this operation. For example, when interlaminar distance of argillite before organicity-izing is 12A, interlaminar distance of argillite after organicity-izing is expanded to about 16-36A.

[0021]Next, as the above-mentioned rubber oligomer. As ** and a synthetic rubber. A polymer currently used, for example, a styrene butadiene copolymer, polybutadiene, polybutadiene, polyisoprene, a polyacrylonitrile butadiene copolymer, polychloroprene, polyethylene propylene copolymer Butylene, a polyacrylic, silicone, Oligomer, such as polyvinylidene fluoride, polyurethane, and crude rubber, can be used. a chain of a rubber oligomer -- straight chain shape and branched state -- any may be sufficient.

[0022]As for a molecular weight of an unvulcanized rubber oligomer, it is preferred that they are hundreds - about 10,000 number. Thereby, an elastic modulus of an oligomer bridging body becomes high, and Mooney viscosity can be made low. On the other hand, when a molecular weight of an unvulcanized rubber oligomer is less than hundreds, an elastic modulus of an oligomer bridging body may fall and it may not be practical. In exceeding about tens of thousands, Mooney viscosity becomes high and there is a possibility that a moldability may fall. Among these, the range of a molecular weight of a rubber oligomer practical on especially balance of an elastic modulus and Mooney viscosity is 3000 to about 10000. However, it is not limited to this.

[0023]A rubber oligomer molecule has polar functional groups, especially a hydrogen bond nature functional group. As a functional group of hydrogen bond nature, a hydroxyl group, a carboxyl group, an amide group, an imido group, an acid anhydride, an amino group, an imino group, a sulfonyl group, a phosphoryl group, a thiol group, etc. are raised, for example. The above-mentioned functional group may be combined with which position among an end of an unvulcanized oligomer molecule, and a chain.

[0024]In intramolecular, an electron is carrying out localization of the above-mentioned polar functional groups, they mean what a bias of an electric charge produced, and an ionic

functional group polarized thoroughly does not contain. Therefore, onium ion is not contained in the above-mentioned polar functional groups.

[0025]a polymer used as a synthetic rubber as the above-mentioned rubber oligomer -- for example, To both ends, a hydroxyl group. To polybutadiene oligomer and both ends to contain, a hydroxyl group. To hydrogenation polybutadiene oligomer and both ends to contain, a hydroxyl group. Polyisoprene oligomer to contain, hydrogenation polyisoprene oligomer which contains a hydroxyl group in both ends, polyisoprene oligomer which contains a hydroxyl group in a side chain, a polyester oligomer containing a hydroxyl group, and polyether oligomer containing a hydroxyl group can be used. A rubber oligomer has an unsaturated bond. From an unsaturation binding site, a crosslinking bond is formed and a rubber oligomer vulcanizes. The number of unsaturated bonds answers density of a crosslinking bond to wish.

[0026]In a process of mixing organicity-ized argillite and a rubber oligomer, after mixing both directly or mixing using suitable cosolvent, it mixes by removing a solvent. It can fully mix more effectively by heating a mixture of the above-mentioned argillite and a rubber oligomer.

[0027]As for an addition to a rubber oligomer of organicity-ized argillite, it is preferred that it is 1 to about 50weight % of a range. There is a possibility that an effect by addition of organicity-ized argillite may no longer be demonstrated in less than 1weight % of a case. Since Mooney viscosity of a clay composite rubber material becomes high in exceeding 50 weight %, there is a possibility that ***** may fall.

[0028]By mixing with argillite and a rubber oligomer which were organicity-ized, a functional group of a rubber oligomer molecule forms the surface and a hydrogen bond between layers of the above-mentioned argillite. Thereby, a hydrophobic space is secured between layers of argillite and at least a part of rubber oligomer advances between layers. By penetration of a rubber oligomer, it expands by not less than about 50A between layers.

[0029]Mooney viscosity of a complex of argillite and a rubber oligomer which were organicity-ized is about 5 (MS_{1+4} , 100 **) grade. On the other hand, Mooney viscosity of the usual unvulcanized polymer or a clay composite rubber material of invention of Tokuganhei8-163941 is 20 to 50 (MS_{1+4} , 100 **) grade. Therefore, a clay composite rubber material of this invention has small Mooney viscosity compared with conventional technology. For this reason, a clay composite rubber material of this invention is easy to fabricate as compared with conventional technology, and fits production of thin material and a Plastic solid of complicated shape.

[0030]The vulcanization of a rubber oligomer can mix a vulcanized agent with organicity-ized argillite by methods, such as a mull, to a complex of a rubber oligomer, and can be performed by [which fabricated by methods, such as press forming and extrusion molding,] carrying out afterbaking. If it can be used as a vulcanized agent of common rubber, all can be used for a cross linking agent. For example, in sulfur vulcanization, generally, sulfur, a rubber accelerator, a vulcanizing assistant, etc. are added. Organic peroxide etc. which are used in peroxide

vulcanization are usable.

[0031]

[Mode for carrying out the invention]

A clay composite rubber material concerning an example of an embodiment of example of embodiment 1 this invention is explained using drawing 1. The clay composite rubber material 200 of this example contains the organically-ized argillite 7 and the vulcanized rubber oligomer 3 which have the functional group 30 of hydrogen bond nature, when the organic onium ion 6 carries out an ionic bond. At least the part enters between layers of the argillite 7, and the rubber oligomer 3 forms the argillite 7 and a hydrogen bond by the functional group 30.

[0032]Montmorillonite is used for argillite. Stearylamine is used for organic onium ion. LIR506 (made by Kuraray) is used for the rubber oligomer which has a functional group of hydrogen bond nature. A molecular weight is about 25000 and LIR506 has combined the hydrogen group with both ends.

[0033]Next, the manufacturing method of the above-mentioned clay composite rubber material is explained. First, if the outline is explained, argillite is organically-ized by organic onium ion, it ranks second, and it mixes with the organically-ized argillite and the unvulcanized rubber oligomer which has a hydrogen bond nature functional group, and a rubber oligomer is vulcanized.

[0034]Next, the details of the manufacturing method of the above-mentioned clay composite rubber material are explained. First, 31 g of stearylamine contacted 80 g of montmorillonite, and montmorillonite was organically-ized. LIR506 [100-g] was added to 7 g of organically-ized montmorillonite, and it heated at 100 °C for 20 minutes.

[0035]Subsequently, 3 g of stearic acid, and 5-g flower-of-zinc #1, 3 g of sulfur, the 1.5-g rubber accelerator MSA (N-Oxydiethylene-2-benzothiazolesulfenamide), And the 1-g antiaging agent 224 (Polymerized 2, 2, 4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline) was added and stirred. The vacuum deairing of these was carried out at 100 °C for 1 hour, and this was fabricated on the 2-mm-thick sheet. The hotpress of this Plastic solid was carried out at 160 °C for 40 minutes, and the sheet which consists of a stearyl montmorillonite oligomer bridging body was obtained.

[0036]The point that Oreo ylamine was used for the example of two examples of an embodiment as organic onium ion instead of stearyl montmorillonite is different from the example 1 of an embodiment. Namely, LIR506 [100-g] was added to 7 g of montmorillonite (OREOIRU montmorillonite) organically-ized by Oreo ylamine, and it heated at 100 °C for 20 minutes.

[0037]Subsequently, 3 g of stearic acid and 5-g flower-of-zinc #1, 3 g of sulfur, the 1.5 g rubber accelerator MSA, and the 1-g antiaging agent 224 were added and stirred. The vacuum deairing of these was carried out at 100 °C for 1 hour, and this was fabricated on the 2-mm-thick sheet. The hotpress of this Plastic solid was carried out at 160 °C for 40 minutes, and the

sheet which consists of an OREOIRU montmorillonite oligomer bridging body was obtained. MSA and the antiaging agent which were used by this example are the same as that of the example 1 of an embodiment.

[0038]In the example of one comparative example, the oligomer bridging body was obtained without adding argillite. That is, 3 g of stearic acid and 5-g flower-of-zinc #1, 3 g of sulfur, the 1.5 g rubber accelerator MSA, and the 1-g antiaging agent 224 were added to oligomer LIR506 (made by Kuraray) 100g, the vacuum deairing was carried out at 100 ** after stirring for 1 hour, and it fabricated on the 2-mm-thick sheet. After that, the hotpress of 160 ** of this sheet forming object was carried out for 40 minutes, and the sheet which consists of an oligomer bridging body was obtained. MSA and the antiaging agent which were used by this example are the same as that of the example 1 of an embodiment.

[0039]In the example of two comparative examples, the point of having used isobutylene isoprene rubber is different from the comparative example 1 instead of hydroxyl group denaturation oligomer LIR506. To 100 g of isobutylene isoprene rubber (Japan Synthetic Rubber Butyl1268), namely, 1 g of stearic acid, and 3-g flower-of-zinc #1, 1-g rubber accelerator TT (Tetra methylthiaramdisulf ide), And 1.75 g of sulfur was added, the roll mull was carried out, and this was fabricated on the 2-mm-thick sheet. Subsequently, the hotpress of 150 ** of the sheet forming objects was carried out for 40 minutes, and the sheet which consists of a polymer rubber bridging body was obtained.

[0040]In the example of three comparative examples, the DSDM-Mt-polymer rubber bridging body was obtained using the rubber oligomer which does not have a functional group of hydrogen bond nature, and the organicity-ized argillite. That is, the stearic acid as a peptizing agent was added to 100 g of isobutylene isoprene rubber (Japan Synthetic Rubber Butyl1268). Subsequently, into this, 5g of montmorillonite (DSDM-Mt) organicity-ized with dimethylstearyl ammonium was added by a part for inorganic matter, and 10g of Caren 800 (a trade name, the product made by Hardman) as a dispersing agent was added further.

[0041]Subsequently, 1 g of stearic acid and 3-g flower-of-zinc #1, 1-g rubber accelerator TT (the same thing as the comparative example 2), and 1.75 g of sulfur were added, the roll mull was carried out, and this was fabricated on the 2-mm-thick sheet. Then, the hotpress of 150 ** of the sheet forming objects was carried out for 40 minutes, and the sheet which consists of a DSDM-Mt-polymer rubber bridging body was obtained.

[0042]An elastic modulus and Mooney viscosity were measured about the bridging body of (the example of an experiment) next the examples 1 and 2 of an embodiment, and the comparative examples 1-3. Measurement of the elastic modulus was performed using the Iwamoto factory viscoelasticity spectrometer. Based on JISK6300, the Mooney viscosity (HS_{1+4} , 100 **) at 100 ** was measured. What cut each sheet in 2 mm in thickness, 5 mm in width, and length of 50 mm was used for the specimen with which measurement was

presented. The measurement result was shown in Table 1.

[0043]As known in Table 1, compared with the comparative examples 1-3, the examples 1 and 2 of an embodiment had a high elastic modulus, and were low. [of Mooney viscosity]

[0044]

[Table 1]

表1

試 料	組成 (g)				測定項目			
	マトリックス		粘土鉱物			弾性率/MPa		ムーニー粘度 MS ₁₊₄ , 100 °C
	LIR506	ポリブタジエン	DSDM-Mt	St-Mt	Ol-Mt	25℃	100 °C	
実施形態例 1	1 0 0			7		1 1 . 7	6 . 4 2	5
実施形態例 2	1 0 0				7	1 1 . 1	5 . 9 6	4
比較例 1	1 0 0					2 . 1 4	1 . 5 3	3
比較例 2		1 0 0				1 . 4	1 . 2	4 0
比較例 3		1 0 0	5			4 . 3	2 . 1	1 9

[0045]

[Effect of the Invention]According to this invention, a clay composite rubber material which the elastic modulus was high, and was excellent in the mechanical property, and was suitable for producing thin material and the mold goods of complicated shape, and a manufacturing method for the same can be provided.

[Translation done.]